

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-218639

(43)Date of publication of application : 29.09.1986

(51)Int.Cl.

C08J 7/04
C09D 3/733
C09D 5/24

(21)Application number : 60-059362

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD
KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 26.03.1985

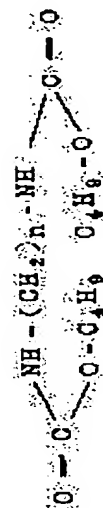
(72)Inventor : ONO MASAFUMI
HIGUCHI KAZUO
GOTO TAKASHI
FUJII YASUHIRO
NEZU TSUGUO
IWASE OSAMU

(54) PRIMER COMPOSITION FOR PLASTIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a primer composition containing a maleic acid-modified propylene-ethylene copolymer, a specific carbamic acid ester and an electrically conductive substance, applicable by electrostatic coating, and giving a coating film having excellent adhesivity to plastic material and shock-absorbing property.

CONSTITUTION: The objective primer for plastic contains (A) 100pts.wt. of a modified propylene-ethylene copolymer obtained by grafting maleic acid or its anhydride to the copolymer, (B) 5W30pts.wt. of a carbamic acid ester of formula (n is integer of ≤ 340) and (C) ≤ 100 pts.wt. of an electrically conductive substance (e.g. electrically conductive carbon; metals such as silver, nickel, aluminum, etc.; semiconductor substance such as zinc oxide, tin oxide, tungsten oxide, nickel-coated mica, etc.).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-218639

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 J 7/04
C 09 D 3/733
5/24

識別記号

庁内整理番号

7446-4F
6516-4J
6516-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 プラスチック用プライマー組成物

⑯ 特 願 昭60-59362

⑰ 出 願 昭60(1985)3月26日

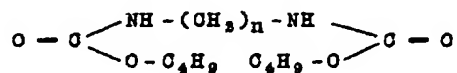
⑱ 発 明 者	大 野	雅 史	横浜市神奈川区宝町2番地	日産自動車株式会社内
⑱ 発 明 者	樋 口	和 夫	横浜市神奈川区宝町2番地	日産自動車株式会社内
⑱ 発 明 者	後 藤	貴	横浜市神奈川区宝町2番地	日産自動車株式会社内
⑱ 発 明 者	藤 井	泰 弘	平塚市東八幡4丁目17番1号	関西ペイント株式会社内
⑱ 発 明 者	根 津	嗣 男	平塚市東八幡4丁目17番1号	関西ペイント株式会社内
⑱ 発 明 者	岩 瀬	治	平塚市東八幡4丁目17番1号	関西ペイント株式会社内
⑲ 出 願 人	日産自動車株式会社		横浜市神奈川区宝町2番地	
⑲ 出 願 人	関西ペイント株式会社		尼崎市神崎町33番1号	
⑳ 代 理 人	弁理士 杉村 暁秀		外1名	

明 細 書

1 発明の名称 プラスチック用プライマー組成物

2 特許請求の範囲

1 (A) マレイン酸またはその無水物をグラフトした変性プロピレン-エチレン共重合体と、この共重合体100重量部に対して、(B)次の一般式



(式中のnは840以下の数を示す)で表わされるカルベミン酸エステル5~80重量部および導電性物質100重量部以下を含有したことを特徴とするプラスチック用プライマー組成物。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明はプラスチック用プライマー組成物、特に車体用上塗り塗料を静電塗装する際用いるの

に適するプラスチック用プライマー組成物に関するものである。

(従来の技術)

従来のプラスチック用プライマー組成物としては、例えば全てのプラスチック素材に汎用的に用いられているポリウレタン樹脂系プライマー組成物およびポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂等のプラスチック素材に用いられている脂肪酸変性ポリエステル樹脂、オイルフリーポリエステル樹脂、エポキシ変性ポリエステル樹脂、メラミン樹脂などを主組成とする車体用中塗り塗料(例えば特開昭57-98575号)が用いられていた。このような状況下でプラスチック部品、特に自動車用プラスチック部品の塗装は、次のような方法がとられている。例えば前記ポリウレタン樹脂系塗料から成るプライマーが塗布され乾燥後、中塗り塗料が終った車体に投入され、上塗り塗料が車体組付一体塗装あるいは車体と同時に塗装され、130~150℃で15~40分焼付が行われている。または、

成形、脱脂後、電着焼付処理の終った車体に投入され、ポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂等に付着性を有し、かつ自動車の車体を構成する鋼板に適した前記車体用中塗り塗料がプライマーの代替として車体組付一体塗装あるいは車体と同時に塗装され、中塗り塗装後80～120℃で5～20分焼付が行われ、更に下記の組成を有するようなアミノアルキド樹脂、アミノアクリル樹脂を主成分とする上塗り塗料が塗布され、次いで塗布後130～150℃で15～40分間焼付が行われ塗膜が構成されている。

上塗り塗料組成：

- イ) アミノアルキド樹脂系1コート1ベーク型ソリッドカラー
- ロ) アミノアクリル樹脂系2コート1ベーク型ソリッドカラー
- ハ) アミノアクリル樹脂系1コート1ベーク型メタリックカラー
- ニ) アミノアクリル樹脂系2コート1ベーク型メ

10³g以下にすることにより、上記問題点を解決したものである。

この発明のプラスチック用プライマー組成物においては第1の必須成分として変性ポリオレフィン樹脂を用いるが、この変性ポリオレフィン樹脂は、プロピレン-エチレン共重合体にマレイン酸又はその無水物をグラフトしてなる変性プロピレン-エチレン共重合体(A)で、そのグラフト量は0.1～50 PHR(重量部/樹脂100重量部)、好ましくは0.8～20 PHRである。変性共重合体(A)の原料となるプロピレン-エチレン共重合体は、プロピレンとエチレンのランダム共重合体であつて、プロピレンの含量は50～75モル%、好ましくは60～70モル%の範囲である。

変性共重合体(A)中のマレイン酸またはその無水物の使用量が0.1 PHR未満ではプライマー組成物のプラスチック素材および上塗り塗料との付着性が不十分であり、有機溶剤に対する溶解性も低下する。他方50 PHRを超えると塗膜の耐水性が悪くなる。またプロピレン-エチレン共重合体中の

タリフクカラー

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、このような従来のプライマー組成物にあつては、プライマー組成物を塗布した後、その上に硬質塗膜を形成する車体用上塗り塗料が静電塗装される場合、

(イ) 低温時に衝撃を受けた際、塗装しない樹脂素材に比較して塗装した樹脂の耐衝撃性が著しく低下する。

(ロ) 静電塗装性を向上させる導電性物質をプライマー組成物に混入すると、上記特性が一層助長される

という問題点があつた。

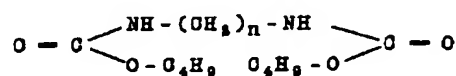
(問題点を解決するための手段)

この発明は、プライマー組成物の結合剤成分として変性ポリオレフィン樹脂および特定のカルバミン酸エステルを使用し、変性ポリオレフィン樹脂でプラスチック素材との付着性および衝撃吸収能を付与させ、カルバミン酸エステルで導電性物質を分散し、好ましくは塗膜の体積固有抵抗値を

プロピレンの含有量が50モル%未満では塗膜の耐溶剤性が劣り、75モル%を超えると有機溶剤への溶解性が低下し塗膜の素材および上塗り塗料への付着性が低下する。

尚プロピレン-エチレン共重合体へのマレイン酸またはその無水物のグラフト化方法は、従来からよく知られている方法、例えば特開昭55-48250号公報に記載されている方法を用いて行なわれる。

次にこの発明において第2の必須成分として用いられる特定のカルバミン酸エステルは、次の一般式



(式中のnは340以下の数を示す)で表わされるカルバミン酸エステルで、変性共重合体(A)との相溶性に優れ、プライマー組成物の物性を何ら損なうことなく本来顔料や後記の導電性物質(C)の分散が極めて困難である変性共重合体(A)の顔料分散

性を補完する機能を有し、前記変性共重合体(A)に対し5~80 PBR、好ましくは10~30 PBRの範囲で使用される。すなわち顔料や導電性物質(C)は、予め前記カルバミン酸エステル(B)で分散してから変性共重合体(A)と混合すれば容易にこの発明のプライマー組成物を調製することができる。カルバミン酸エステル(B)の使用量が5 PBR未満では顔料および導電性物質の分散が困難であり、他方80 PBRを超えるとプライマー組成物の物性が低下するという欠点がある。またカルバミン酸エステル(B)の数平均分子量は500~1500の範囲のものがプライマーの物性を損なうことなく顔料の分散に好適である。

次にこの発明のプライマー組成物に第8の成分として用いられる導電性物質(C)は、上塗り塗料の静電塗装性を向上させるために必須成分として用いられるもので、前記変性共重合体(A)に対して100 PBR以下、好ましくは20~50 PBRの範囲で使用される。導電性物質(C)の配合量が100 PBRを超えるとプライマー塗膜の物性、特に粘性

どのアルコール系；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤を挙げることができ、これらは単独もしくは2種以上混合して使用することができる。

プライマー組成物の調製は、前記した成分を混合し、通常塗料の製造に用いられているボールミル、ロール、アトライター、ディゾルバーなどを用いて混合分散することによつて行なわれる。しかし導電性物質の分散は比較的困難であるため、このものを予めカルバミン酸エステル(B)に分散しておき、プライマー組成物の調製時に配合するのが有利である。

該プライマー組成物のプラスチック素材への塗装は、スプレー塗装、浸漬塗装、ロールコーター法等通常公知の方法で行なわれる。プライマー組成物の乾燥は自然乾燥、加熱乾燥のいずれを用いてもよい。かくして形成する塗膜の厚さは通常8~50 μ mの範囲である。

(作用)

この発明の組成物は、前述の如く変性共重合体

が低下して耐衝撃性が悪くなる。導電性物質(C)の使用は100 PBR以下で、プライマー乾燥塗膜の体積固有抵抗値が上塗り塗料の静電塗装性の面から $10^7 \Omega\text{-cm}$ 以下、好ましくは $10^5 \Omega\text{-cm}$ 以下になるように配合調製される。

導電性物質(C)の代表例としては、フアーネスブラック、チャンネルブラックなどの導電性カーボン；銀、ニッケル、アルミニウムなどの金属；酸化亜鉛、酸化錫、酸化タンタムステン、ニッケルコート雲母などの半導体物質を挙げることができ、これらの導電性物質は単独もしくは2種類以上を組合せて使用される。

この発明の組成物には、前記した成分(A)~(C)の他に有機溶剤が使用される。有機溶剤は、結合剤成分である変性共重合体(A)およびカルバミン酸エステル(B)を溶解することができるもので、従来からよく知られているものが使用される。該有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系；ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族系；メタノール、エタノール、ブタノールな

(A)とカルバミン酸エステル(B)と導電性物質(C)を含有しており、既に述べた如く、カルバミン酸エステルが変性共重合体(A)との相溶性に優れ、プライマー組成物の物性を何ら損なうことなく顔料や導電性物質(C)の分散が極めて困難である変性共重合体(A)の導電性物質等の分散性を補完することにより、均質化が進み、また変性共重合体(A)がマレイン酸の極性成分が付与されているため、プライマー組成物とプラスチック素材との付着性およびその上に塗布される上塗り塗料との付着性が大幅に向上し、さらに使用される有機溶剤に対する溶解性が改善されている。更に変性共重合体(A)が粘性を有するため、これを用いたプライマー組成物から形成される塗膜は極めて優れた衝撃吸収能を有し、従来のプライマー組成物から形成される塗膜にはみられない優れた耐衝撃性を有し、導電性物質を含有するため上塗り塗料の静電塗装が可能である。

(実施例)

以下この発明を実施例、比較例および試験例に

より説明する。

実施例 1～5 および比較例 1～5

第 1 表に示す無水マレイン酸変性プロピレン-エチレン共重合体(比較例 5 においては変性アクリル樹脂)をトルエンとキシレンの等量混合溶剤に溶解した溶液に、予めブチルカルバミン酸エステルを用いて分散した導電性物質を加え(比較例 4 においては導電性物質のみを加える)、ペイントコンディショナーで十分に混合分散することによつてプライマー組成物を調製した。

第 1 表

組 成		実施例および比較例	実 施 例					比 較 例				
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
無水マレイン酸変性 プロピレン-エチレン 共重合体(固形分重量%)	プロピレン/エチレン=60/40(モル比) 無水マレイン酸量: 10 PHR		100			100		100	100	100	90	変性 アクリル 樹脂 100
	プロピレン/エチレン=60/40 無水マレイン酸量: 20 PHR			100			100					
	プロピレン/エチレン=70/30 無水マレイン酸量: 50 PHR				100							
ブチルカルバミン酸エステル ^{※1} (固形分重量%)			20	20	15	25	10	20	35	8		20
導電性カーボンブラック ^{※2} (重量%)			20	20	20	20	20		20	20	20	20
非導電性顔料	酸化チタン(ルチル型)							8				
	カーボンブラック							0.1				
プライマー組成物の体積固有抵抗値($\Omega \cdot \text{cm}$)			10^4	10^4	10^4	10^5	10^4	10^{13}	10^4	10^4	10^4	10^4

※1 (B)成分の一般式におけるnの値が55である分子量約1000の化合物

※2 西鉄田デグサ社製、商品名「プリンテックス L-6」 平均粒径0.04 μ

※3 大日本インキ(株)製、商品名「アクリディック AL-201」

試験例

実施例 1～5 および比較例 1～6 のプライマー組成物を前記溶剤で塗液粘度に調整し、下記のプラスチック素材に夫々室温で 5 μ 厚にスプレー塗液し、常温硬化せしめた。次いでプライマー塗膜上にヤシ油変性アルキド／メラミン樹脂系塗料（関西ペイント社製、商品名アミラック）を 40 μ 厚に静電塗液し、加熱硬化し、試験用塗液板を作成した。これ等の塗液板につき次の実験を行ない得た結果を第 2 表～第 4 表に示す。塗膜性能試験結果において、◎は優良、○は良好、△は実用上差しつかえない、×は不良を表わす。

- (a) 耐低温衝撃性
- (b) 塗膜性能
- (c) 塗膜外観
- (d) 密着性
- (e) 耐熱性
- (f) 耐湿性
- (g) 耐ガソリン性
- (h) 静電塗液性

第 2 表

実施例及び比較例	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
塗膜性能	13	14	13	15	13	3以下	4以下	4以下	5以下	5以下
耐低温衝撃性 (Joul)	15	17	16	16	16	3以下	4以下	4以下	5以下	5以下
外 観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	◎
密 着 性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
耐 熱 性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
耐 湿 性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	△
耐ガソリン性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
効 率	80	80	80	83	80	28	80	80	80	80
外 観	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	△	×	◎

第 3 表

第 4 表

実施例及び比較例	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
塗膜性能	44	45	43	43	42	4以下	5以下	4以下	5以下	5以下
耐低温衝撃性 (Joul)	48	47	46	45	44	4以下	5以下	4以下	5以下	5以下
外 観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	◎
密 着 性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐 熱 性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐 湿 性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎
耐ガソリン性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
効 率	80	80	80	83	80	28	80	80	80	80
外 観	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	△	×	◎

第 4 表 素材のみにて試験

プラスチック素材：

(A) ポリアミド (PA) 樹脂

6 ナイロンあるいは 6-6 ナイロンをベースにガラス繊維、タルク等の無機質を単独あるいは複合して 5～40 多充てんしたもの（第 2 表）

(B) ポリブチレンテフタレート (PBT) 樹脂

耐衝撃性向上の手段として、ポリブタジエン、エチレンプロピレンゴム (EPR) 等のエラストマーを 5～20 多ブレンドした変性 PBT 樹脂（第 3 表）。

(C) ポリカーボネート (PC) 樹脂

PC 樹脂をベースに耐熱性、耐薬品性を改良するために、PBT 樹脂等を 5～40 多ブレンドしたもの（第 4 表）。

表 4

実施例及び 比較例	実施例	比較例	試験項目									
			耐低温衝撃性 (Joul)	外観	密着性	耐熱性	耐湿性	耐ガソリン性	効率	外観	密着性	耐ガソリン性
実施例	5	49	49	○	○	○	○	○	80	○	○	○
	4	48	48	×	○	○	○	○	80	×	○	○
	3	47	47	△	○	○	○	○	80	△	○	○
	2	46	46	○	○	○	△	○	80	○	○	○
	1	45	45	○	○	○	○	○	80	△	○	○
比較例	5	48	48	○	○	○	○	○	80	○	○	○
	4	47	47	○	○	○	○	○	80	○	○	○
	3	46	46	○	○	○	○	○	80	○	○	○
	2	45	45	○	○	○	○	○	80	○	○	○
	1	44	44	○	○	○	○	○	80	○	○	○

※ 4 材料の異なる試験

評価方法：

(A) 耐低温衝撃性

ハイレートインパクト試験 (High Rate Impact test)

米国レオメトリック社製 RIT 試験機を用い、筆心が試料を打ち抜いた時の衝撃エネルギーを測定する (筆心の移動速度は打ち抜きの前後で変化なく常に一定速度に保たれる)。当該試験 (-40℃で衝撃速度 11.1 m/sec の条件) においては降伏エネルギーが 10 Joul 以上であることを条件とする。

(B) 塗膜性能

(1) 塗膜外観

屋内における屋光色蛍光灯 500 ルックス以上である条件下で、被検査面より約 50 cm 離れた位置より正常な視力で外観検査を行う。ただしふくれ、ピンホールなどの塗膜欠陥は至近距離またはななめの方向より行なつてよい。

(2) 耐ガソリン性

試験片の表面にガソリンを約 0.8 ~ 0.5 ml 滴下し、試験室に 4 時間放置した後、布でふきとりただちに塗膜についてつや引け、しみ、変色、軟化、はがれおよびきれつなどの有無について調べる。

(C) 静電塗膜性

(1) 塗着効率測定 (TE)

試験片の表面にサランラップを巻き、静電塗着前後 (拂付後測定) の重量差より付着塗料重量を求め、吐出塗料重量 (固形分より算出) から効率を測定する。

(2) 塗膜品質確認 (外観測定)

外観仕上りを標準板 (エアースプレー) と目視により比較し、膜厚をカフト断面より測定する。

(3) 発明の効率

以上説明してきたように、この発明のプライマー組成物は、前記変性共重合体 (A) と特定のカルバミン酸エステル (B) に加えて導電性物質を含む構成

(a) 密着性

試験片の塗膜面にマルチクロスカッターを用い素地に軽く通する等間隔 1 mm の平行線をたがい直交させて引き 1 mm 平方の正方形を 100 個つくる。この状態で幅に余裕のあるセロハン粘着テープを密着させ上方に一気に引きはがし、塗面のはがれの生じない正方形の数を調べ全数 (100 個) に対する割合として評価する。

(b) 耐熱性

試験片を 90℃の恒温槽に 500 時間設置し、24 時間室温に放置した後、塗膜外観および変色、つや引け等熱による塗膜表面の変化を調べる。

(c) 耐湿性

温度、湿度とも調整可能な密閉箱を使用し、試験片を温度 50 ± 1℃、相対湿度 98 % 以上に調整した密閉箱に水平におき、24 時間ごとにふくれの発生およびその変化の状態を調べ 240 時間まで行う。

としたため、

- (1) 上塗り静電塗装が可能になり、
 - (2) 耐低圧衝撃性が低下せず、
 - (3) 中塗り塗装に代替することが可能となり、塗装工数、コストの低減ができ、
 - (4) ポリプロピレン樹脂系素材およびポリウレタン樹脂系素材用プライマーとしても実用化できる
- という効果が得られる。